

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-100349

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

C08G 59/40

C08K 5/54

C08K 5/56

C08L 63/00

(21)Application number : 07-278381

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1995

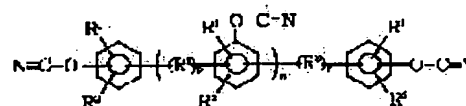
(72)Inventor : TAKEDA HIROYASU
SHIOBARA TOSHIO

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting resin composition for semiconductor sealing by mixing a specified cyanate ester compound or a mixture thereof with an epoxy resin with an organoaluminum compound, and a silanol- or alkoxy-group- containing organosilicon compound.

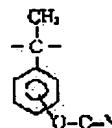
SOLUTION: This thermosetting resin composition is prepared by mixing a cyanate ester compound of formula I (wherein R¹ and R² are each H, CH₃, ethyl, F or the like; R³ is CH₂ or a group of formula II, III or the like; (n) is 0-10; and (p) is 0 or 1) (or a prepolymer thereof) or a mixture thereof with an epoxy resin with a curing catalyst comprising an organoaluminum compound and a silanol- or alkoxy-group-containing organosilicon compound. Examples of the compounds of formula I include bis(dimethylcyanatophenyl)methane and phenol novolac cyanate ester. In order to lower the dielectric constant, it is desirable that it is used in the form of a trimer. This resin composition can give a cured product excellent in adhesion and storage stability and is desirably used for sealing semiconductor elements.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3019758

[Date of registration] 07.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-100349

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/00	NTB		C 0 8 G 73/00	NTB
59/40	NHX		59/40	NHX
C 0 8 K 5/54			C 0 8 K 5/54	
5/56			5/56	
C 0 8 L 63/00	NJM		C 0 8 L 63/00	NJM
審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-278381

(22) 出願日 平成7年(1995)10月2日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 武田 浩康

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 塩原 利夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

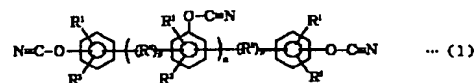
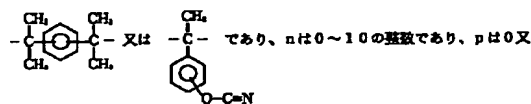
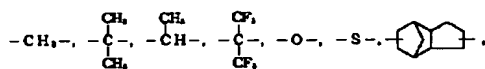
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化性に優れている上、接着性が良好で保存安定性に優れ、かつ耐熱性、電気特性にも優れた硬化物を与え、しかも安全性の高い熱硬化性樹脂組成物を得る。

【解決手段】 下記一般式(1)で示されるシアネートエステル化合物及び／又はそのプレポリマーを単独であるいは下記一般式(1)で示されるシアネートエステル化合物及び／又はそのプレポリマーとエポキシ樹脂とを併用してなる熱硬化性樹脂組成物に、硬化触媒として有機アルミニウム化合物とシラノール基又はアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物とを配合する。

【化1】

(但し、式中、R¹、R²、R³はそれぞれH、CH₃、C₂H₅、F又はCF₃、R⁴は

は1である。)

1

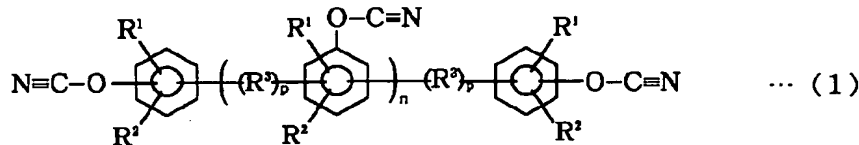
2

【特許請求の範囲】

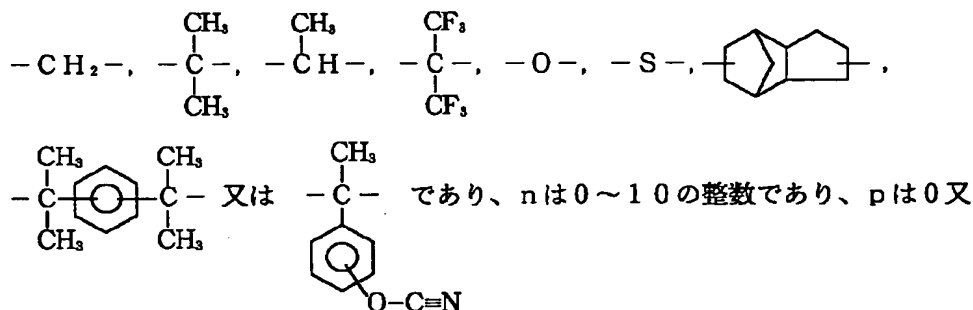
【請求項1】 下記一般式(1)で示されるシアネートエステル化合物及び／又はそのプレポリマーを単独であるいは下記一般式(1)で示されるシアネートエステル化合物及び／又はそのプレポリマーとエポキシ樹脂とを*

*併用してなる熱硬化性樹脂組成物に、硬化触媒として有機アルミニウム化合物とシラノール基又はアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物とを配合することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【化1】



(但し、式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 F 又は CF_3 、 R^3 は



は1である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性が良好で保存安定性にも優れた硬化物を与えるシアネートエステル化合物を主成分とする熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、シアネートエステル化合物の硬化触媒としては、特開昭63-150257号公報にプレポリマー製造用触媒としてアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコール、第三級アミン等の塩基、炭酸ナトリウム、塩化リチウム等の塩、ビスフェノール、モノフェノール等の活性水素含有化合物が記載されている。また、米国特許第3962184号には、イミダゾール類を単独で又はオクタン酸亜鉛、オクタン酸スズ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸スズ、チタン酸テトラブチルエステル等の有機金属塩又はカテコール、フェノール等のフェノール化合物と組み合わせて使用することが示されている。

【0003】更に、特開昭62-124122号公報では、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛等のカルボン酸金属塩をベンジルアルコール等の1価アルコールに溶解させて触媒として用いている。特開昭64-43527号公報には、アセチルアセトナート銅、アセチルアセトナートコバルト等の金属キレート化合物をノニルフェノール、ドデシルフェノール、o-クレゾール、2-sec-ブチルフェノール、2,6-ジノニルフェノール等の

アルキルフェノールに溶解させて触媒として用いることが開示されている。

【0004】また、これらのカルボン酸金属塩／アルキルフェノール、金属キレート化合物／アルキルフェノール溶液触媒は、シアネートエステル化合物とエポキシ樹脂との混合系組成物の硬化触媒としても使用することができることが知られている(37th International SAMPE Symposium, 1992, p293-305参照)。

【0005】しかしながら、これらの触媒を用いて硬化させた組成物は、触媒を用いないで硬化させた組成物に比べて接着性に劣り、特にカルボン酸金属塩やコバルト以外の金属キレート化合物を金属触媒に用いた場合は、保存安定性も良くないという欠点があった。また、上記触媒を使用した場合は、触媒としてのフェノール類が皮膚に接触すると皮膚障害を起こす等の問題もある。よって、硬化性に優れ、かつ上記問題点のない熱硬化性組成物の開発が望まれる。

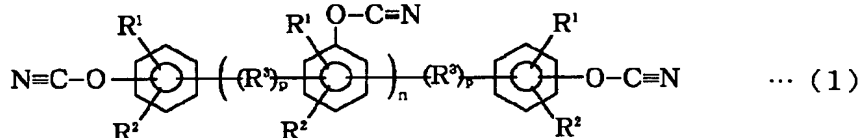
【0006】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、硬化性に優れている上、接着性が良好で保存安定性に優れ、かつ耐熱性、電気特性にも優れた硬化物を与え、しかも安全性の高い熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

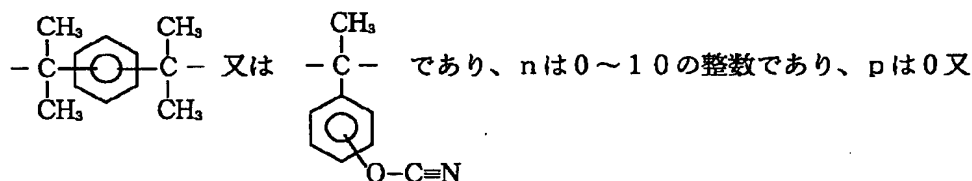
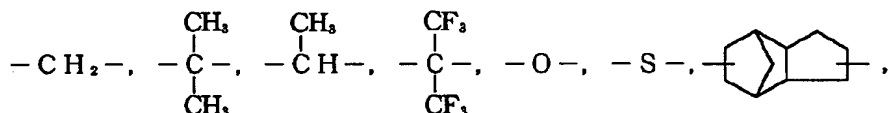
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結

果、下記一般式(1)で示されるシアネートエステル化合物及び/又はそのプレポリマーを単独であるいは下記一般式(1)で示されるシアネートエステル化合物及び/又はそのプレポリマーとエポキシ樹脂とを併用してなる熱硬化性樹脂組成物に、硬化触媒として有機アルミニウム化合物とシラノール基又はアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物とを配合することにより、硬化性に優れている上、接着性が良好で保存安定性に優れ、かつ耐熱性、電気特性にも優れた硬化物を与え、しかも安全性の高い熱硬化性樹脂組成物が得られ、この組成物は半導体素子の封止用として好適であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】従って、本発明は、下記一般式(1)で示されるシアネートエステル化合物及び/又はそのプレポリマーを単独であるいは下記一般式(1)で示されるシ*



(但し、式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 F 又は CF_3 、 R^3 は



は1である。)

【0012】上記式(1)のシアネートエステル化合物としては、多芳香環の2価フェノールのシアン酸エステル、例えばビス(3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタン、ビス(4-シアネートフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-シアネートフェニル)メタン、ビス(3-エチル-4-シアネートフェニル)メタン、ビス(4-シアネートフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-シアネートフェニル)-2,2-プロパン、ジ(4-シアネートフェニル)エーテル、ジ(4-シアネートフェニル)チオエーテル、4,4-{1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)}ビスフェニルシアネート、4,4-ジシアネートフェニル、2,2-ビス(4-シアネートフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等、3価のフェノールのシアン酸エステル、例えばトリス(4-シアネートフェニル)-1,1,1-エタン、ビス(3,5-ジ

*シアネートエステル化合物及び/又はそのプレポリマーとエポキシ樹脂とを併用してなる熱硬化性樹脂組成物に、硬化触媒として有機アルミニウム化合物とシラノール基又はアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物とを配合することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【0009】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、シアネートエステル化合物及び/又はそのプレポリマーを主成分とするものである。

10 【0010】ここで、シアネートエステル化合物としては、下記一般式(1)で示される1分子中にシアネート基を2個以上有するものが使用される。

【0011】

【化2】

メチル-4-シアネートフェニル)-4-シアネートフェニル-1,1,1-エタン等、多価フェノールのポリシアン酸エステル、例えばフェノールノボラック型シアネートエステル、クレゾールノボラック型シアネートエステル等が挙げられる。

40 【0013】上記式(1)のシアネートエステル化合物は、その構造により融点が106℃の固形のものから常温で液状のものまで幅広い特性を持ったものであるが、液状の樹脂組成物を製造する際は、常温で液状のシアネートエステル化合物を選択することが好ましく、また、トランスファー成形で使用するときには固体のシアネートエステル化合物を選ぶことが好ましい。

50 【0014】本発明では、上記式(1)のシアネートエステル化合物のモノマーを2~3量化してプレポリマーとしたものも使用可能であり、特に誘電率を下げるには上記式(1)のシアネートエステル化合物を予め3量化

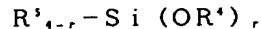
(通常、環状3量体を生成する)させたものを使用し、後述するエポキシ樹脂と反応させる方が良い。

【0015】本発明組成物では、樹脂成分として上記式(1)のシアネートエステル化合物を単独で使用しても良いが、上記式(1)のシアネートエステル化合物とエポキシ樹脂とを併用してもよい。

【0016】エポキシ樹脂を配合する場合は、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、アリルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、フェノールアラキル型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂などを使用することができる。

【0017】また、上記エポキシ樹脂及び上記式(1)のシアネートエステル化合物及び/又はそのプレポリマーを電子用途に用いる場合、樹脂中のハロゲン元素やアルカリ金属などが120℃、2気圧下での抽出で20ppm、特に10ppm以下であることが望ましい。更に、上記エポキシ樹脂中に結合している加水分解性塩素は1500ppm以下、特に1000ppm以下が好ましい。

【0018】本発明において、エポキシ樹脂を配合する場合は、上記式(1)のシアネートエステル化合物及び*



(但し、式中R¹は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ置換アルキル基、R¹はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラキル基等の炭素数1~20の一価炭化水素基であり、rは1、2又は3である。)

【0023】このような有機ケイ素化合物として、例えばトリフェニルシラノール、ジフェニルメチルシラノール、ジメチルフェニルシラノール、トリメチルシラノール、トリビニルシラノール、ジフェニルジシラノール、メチルフェニルジシラノール等の炭素数が1~20のアルキル基、ビニル基、アリル基もしくはアリール基を持つシラノール化合物などが挙げられる。また、潜在性を高めるためにこれらシラノール化合物に対応するアルコキシシラン(例えば炭素数1~4の低級アルコキシ基を有するアルコキシシラン)を用いることもできる。更に、これらのシラノール誘導体を重合あるいは部分加水分解縮合させたもので、末端にシラノール基もしくはアルコキシ基を有するポリマーも使用できる。

【0024】有機アルミニウム化合物とシラノール基又はアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物との混合割合は、モル比で1:10~10:1、好ましくは1:5~5:1、特に等当量程度とすることが望ましく、この混合割合が上記の範囲外では硬化特性に劣る反応がある。

* /又はそのプレポリマーとエポキシ樹脂との混合比率がエポキシ樹脂中のエポキシ基1モルに対して上記式

(1)のシアネートエステル化合物及び/又はそのプレポリマー中のシアネート基が0.3~8モル、特に0.8~2モルとなる範囲が望ましく、0.3モルに満たないと硬化特性に劣る場合があり、8モルを超えると硬化物の耐湿性に劣る場合がある。

【0019】本発明では、硬化触媒として有機アルミニウム化合物とシラノール基又はアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物との複合触媒を使用する。

【0020】ここで、有機アルミニウム化合物としては、例えばトリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトナート)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダート)、トリス(o-カルボニルフェノラート)アルミニウム等のアルミニウム錯体、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム等のアルミニウム金属塩、アルミニウムアルコキシシドなどが挙げられる。

【0021】また、シラノール基又はアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては、シラノール基又はアルコキシシドを置換基に持つオルガノヒドロキシシラン、オルガノアルコキシシランあるいはこれらの部分加水分解縮合物などの有機ケイ素化合物ならいずれでも良く、下記一般式(2)で示されるものを用いることができる。

【0022】



【0025】上記複合硬化触媒の添加量は、シアネートエステル化合物とエポキシ樹脂との合計量100部(重量部、以下同様)に対して有機アルミニウム化合物及び上記有機ケイ素化合物をそれぞれ0.1~5部、特に0.5~2部の範囲で添加することが好適である。有機アルミニウム化合物及び上記有機ケイ素化合物のいずれかの配合量が5部を超えると、組成物の保存安定性が悪くなる場合があり、0.1部に満たないと硬化性が悪くなる場合がある。

【0026】本発明の熱硬化性樹脂組成物には、膨張係数を小さくしたり、熱伝導性を向上させるために無機質充填材を配合することが好ましい。無機質充填材として具体的には、結晶性シリカ、溶融シリカ、アエロジル等の超微粉シリカ、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミ、ボロンナイトライド、マグネシア、ケイ酸カルシウム等の非導電性粉末や金粉末、銀粉末、アルミニウム粉末、銅粉末、ニッケル粉末等の粉末が代表的なものである。

【0027】これら無機質充填材粉末の形状は特に限定されず、粉碎した角張ったもの、球状、リン片状のものなどをその用途によって使い分けることができる。また、それぞれを混合して使用しても良い。

【0028】上記無機質充填材の粒度分布としては、最大粒径100ミクロン以下、特に50ミクロン以下で、

平均粒径が1〜30ミクロン、特に3〜20ミクロンのものが望ましい。最大粒径が100ミクロンを超えると、微細な空隙に充填し難いばかりか、液状樹脂組成物としてディスペンサーを使用した場合にニードルの先端を閉塞させるといった問題を起こす場合がある。平均粒径が1ミクロン未満では粒度が細かすぎて組成物の粘度が高くなり、作業性が悪くなる場合があり、また、30ミクロンを超えると逆に微粉が少なくなり、粘度が上がってしまう上、粒径が粗すぎて局所応力の原因となる場合がある。なお、粒度分布が幅広く最密充填のし易い粉末としては平均粒径が5〜30ミクロンのものが好適である。

【0029】これらの無機質充填材は、120℃、2.1気圧でサンプル5g/水50gの抽出条件で抽出される不純物としてクロールイオンが10ppm以下、ナトリウムイオンが10ppm以下であることが好適である。10ppmを超えると組成物で封止された半導体装置の耐湿特性が低下する場合がある。

【0030】無機質充填材の配合量は、通常、組成物全体の50〜95重量%、好ましくは60〜90重量%、更に好ましくは70〜85重量%程度とすることができる。

【0031】更に、無機質充填材の他にポリスチレンやシリコンなどの有機樹脂粉末を添加しても良い。なお、有機樹脂粉末の粒度も無機充填材と同じ粒度が望ましい。

【0032】本発明では、上記以外に必要なに応じて従来より公知のシランカップリング剤、チタネート類、アルミニウムアルコキシド類等の表面処理剤、カルナバワックス、OPワックス、ワックスE、ポリスチレン系ワックス、ステアリン酸カルシウム等の難燃助剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコンオイル等のぬれ向上剤、消泡剤などを添加しても良い。

【0033】また、粘度を下げる目的のために従来より公知のn-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンエポキシド、1,4-ジグリシドキシブタン、1,6-ジグリシドキシヘキサンのような希釈剤を添加することができる。なお、これら任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0034】本発明の組成物は、次に示されるような方法で製造することができる。例えばシアネートエステル化合物とエポキシ樹脂を同時に又は別々に必要により加熱処理を加えながら攪拌、溶解、混合、分散させたり、場合によってはこれらの混合物に無機質充填材を加えて混合、攪拌、分散させることにより得ることができる。この場合、混合、攪拌、分散等の装置は特に限定されないが、具体的には攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロール、ボールミル、連続押し出し機、ブラネタリ

ーミキサー等を用いることができ、これらの装置を適宜組み合わせて使用しても良い。

【0035】このようにして得られる本発明の熱硬化性樹脂組成物は、半導体素子の封止用としてポッティング剤、コーティング剤、フリップチップ用などとして好適に使用される他、固形組成物はトランスファーやインジェクション用の封止材としても使用することができる。また、耐熱性に優れた構造材料としても有望である。

【0036】ここで、半導体装置の封止を行う場合は、従来より採用されてきた成形法、例えばトランスファー成形、注型法などを採用して行うことができる。この場合、エポキシ樹脂組成物の成形温度は150〜180℃で30〜180秒間、ポストキュアは150〜180℃で2〜16時間行うことが望ましい。

【0037】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

【0038】〔実施例1〜6、比較例1〜3〕表1に示すようにシアネートエステル化合物、エポキシ樹脂（シアネートエステルとエポキシ樹脂は等当量）、硬化触媒を配合し、これを予め100℃において熔融混合し、9種類の熱硬化性樹脂組成物を製造した。

【0039】次に、硬化物物性を測定するため、それぞれの組成物を120℃、1時間予備加熱後、200℃で4時間後硬化を行い、下記方法で特性を評価した。

【0040】また、比較例としてアルミニウムアセチルアセトナート、トリフェニルシラノールをそれぞれ単独で触媒として用いてゲル化時間を測定したが、複合系に比べてかなり長く触媒活性が小さい。結果を表1に示す。

(イ) 剪断接着力

ガラスエポキシに試料を塗り、その部分に接着テスト用基材（42アロイ、銅）を貼り、これを120℃/1時間、200℃/4時間で硬化後、初期の剪断接着力を測定した。

(ロ) 線膨張係数、Tg

5×5×15mmの試験片を用いて、ディライトメーターにより毎分5℃の速さで昇温させることで求めた。

(ハ) 曲げ強度、曲げ弾性率

JIS-K6911に準じて10×100×4mmの抗折棒を成形し、測定した。

(ニ) 吸水率

直径50mm×3mmの大きさの円盤状の硬化物を85℃/85%RHの恒温恒湿槽に入れ、48時間後の吸水率を測定した。

(ホ) 誘電率、誘電正接

直径100mm×2mmの円盤状の硬化物を成形し、JIS-K6911に従い測定した。

(へ) ゲル化時間

180℃の熱板上にて組成物がゲル化するまでの時間を測定した。

(ト) 吸湿後の半田クラック

14×20×2.1mmのQFPを成形し、85℃/85%RHの恒温恒湿器に48時間放置し吸湿させた後、温度215℃のVPS (Vapor Phase Solder/蒸気相半田) に30秒浸漬し、パッケージ外部のクラックを観察した。

(チ) 接着力

*銅板又は42アロイ板上に円筒成型品を成形し、121℃、100%RH、2気圧の恒温恒湿加圧槽 (PCT) 内で72時間放置した後、初期の引っ張り強度を測定した。

【0041】表1の結果より、触媒活性に対する有機アルミニウム化合物とシラノール化合物との複合触媒を配合した熱硬化性組成物は、優れた特性を有することが確認された。

【0042】

*10 【表1】

		実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
シアネートエステル化合物 ^{*1}		10	10	10		23.5	10	10	10	23.5
" ^{*2}					10					
エポキシ樹脂 ^{*3}		13.5	13.5	13.5			13.5	13.5	13.5	
" ^{*4}					12.4					
硬 化 触 媒	有機アルミニウム化合物 ^{*5}	0.24	0.35	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24		0.24
	有機ケイ素化合物 ^{*6a}	0.24	0.24	0.48	0.24	0.48			0.24	
	有機ケイ素化合物 ^{*6b}						0.24			
ゲル化時間 (180℃) (sec)		210	180	175	230	210	240	330	>1800	450
剪断接着力 (kg/cm ²) ^{*7}		194	177	190	171	181	191	120		125
" ^{*8}		184	184	179	165	177	180	105		114
Tg (℃)		201	191	193	180	214	203	169	硬 化 せ ず	200
線膨張係数 α' (1/℃ ×10 ⁻⁵)		5.7	5.6	5.9	5.9	5.6	5.7	5.9		5.6
曲げ強度 (kg/mm ²)		12.5	10.6	12.9	12.5	13.7	12.1	9.3		12.7
曲げ弾性率 (kg/mm ²)		295	272	309	281	290	302	250		284
吸水率 (%) ^{*9}		1.27	1.19	1.17	0.75	0.7	1.21	1.38		1.02
誘電率 (1MHz)		2.76	2.69	2.78	3.02	2.6	2.75	2.82		2.67
誘電正接 (1MHz)		11.8	11.65	11.79	10.8	9.2	11.7	11.95		9.97

*1 ビス(4-シアネートフェニル)-1,1-エタン

*2 ビス(3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタン

*3 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (RE410S、日本化薬製)

*4 ビフェニル型エポキシ樹脂 (油化シェル製)

*5 アルミニウムアセチルアセトナート

*6a トリフェニルシラノール

*6b トリフェニルメトキシシラン

*7 銅に対する接着力

*8 42アロイに対する接着力

*9 吸水試験: 85℃, 85%RH, 48時間

50 【0043】〔実施例7～8、比較例4〕シアネートエ

11

ステル化合物、エポキシ樹脂（シアネートエステル化合物とエポキシ樹脂は等当量）、硬化触媒、溶融シリカ（微粉末）、カップリング剤、カルナバワックスを表2に示す割合で配合し、高速混合機で均一に混合した後、加熱2本ロールで均一に混練することで3種類の熱硬化性樹脂組成物を製造した。

【0044】次に、上記組成物を曲げ強度、曲げ弾性率、Tg、線膨張係数、吸水率を測定するため成形温度175℃、圧力70kg/cm²、成形時間2分の条件でトランスファー成形した。いずれの成形物も180℃で4時間ポストキュアしたものを物性測定に使用し、上記方法で物性を測定した。結果を表2に示す。

【0045】表2の結果より、本発明組成物は硬化特性に優れている上、高Tgでかつ接着性に優れ、しかも線膨張係数も低く応力特性にも優れた硬化物を与えることがわかった。

【0046】

【表2】

12

		実 施 例		比較例
		7	8	4
シアネートエステル化合物 ^{*1}		42.6		42.6
" ^{*2}			44.6	
エポキシ樹脂 ^{*3}		57.4		57.4
" ^{*4}			55.4	
硬化触媒	有機アルミニウム化合物 ^{*5}	1	1	1
	有機ケイ素化合物 ^{*6a}	1	1	
溶 融 シ リ カ		500	500	500
カ ッ プ リ ン グ 剤 ^{*10}		2	2	2
カルナバワックス			2	
吸 水 率 ^{*9}		0.3	0.3	0.3
剪断接着力 (kg/cm ²) ^{*11}		90	90	60
" " ^{*12}		70	70	40
Tg (°C)		185	189	182
線膨張係数 α ¹ (1/°C × 10 ⁻⁷)		1.1	1.1	1.2
曲 げ 強 度 (kg/mm ²)		14	14	14
曲 げ 弾 性 率 (kg/mm ²)		2200	2200	2200
ゲル化時間 (sec) (180°C)		30	35	45
耐クラック性 (吸湿後)		0/20	0/20	7/20

*1 ビス(4-シアネートフェニル)-1,1-エタン

*2 ビス(3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタン

*3 ビスフェノールA型エポキシ樹脂(RE410 S、日本化薬製)

*4 ビフェニル型エポキシ樹脂(油化シェル製)

*5 アルミニウムアセチルアセトナート

*6a トリフェニルシラノール

*9 吸水試験: 85℃, 85%RH, 48時間

*10 ギャグリスドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403、信越化学工業製)

*11 PCT72時間後の銅に対する接着力

*12 PCT72時間後の42アロイに対する接着力